Über das Homoterephtalendiamidoxim und einige seiner Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

von der philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt

und nebst den beigefügten Thesen öffentlich zu verteidigen

am 15. März 1890

von

EMIL ROSENTHAL

aus Königsberg i. Pr.

Opponenten:

Dr. phil. F. Sembritzki,

cand. phil. B. Schwarz,

cand. phil. G. Goldberg.

BERLIN 1890.

Druck von Martin Oldenbourg, Adler-Strafse 5.

Seinem lieben Vater

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Theoretischer Teil.

Bei der Ausführung des practischen Teils meiner Arbeit diente mir als Ausgangsmaterial p-Cyanbenzylcyanid, und es sei mir daher gestattet, an der Hand der Litteratur eine kurze Übersicht über die Bildungsweisen und Reactionen der wichtigeren Dinitrile, über ihre Analogieen mit den einfachen Nitrilen und besonders über ihr Verhalten gegen Hydroxylamin, soweit es bisher untersucht, zu geben.

Dicyan.

Das Dicyan, $N \equiv C - C \equiv N$, das Dinitril *κατ' ἐξοχήν*, ist zuerst im Jahre 1816 von Gay-Lussac[1]) bei der Destillation von Cyanquecksilber neben Paracyan gewonnen. Auch beim Erhitzen einiger anderer Cyanmetalle[2]), wie Kupfereisencyanür, Bleieisencyanür, Cyansilber und Cyangold[3]) wird es erhalten. — Als Nitril der Oxalsäure wird es durch seine Bildung aus Oxamid[4])

1) Gilbert's Annalen 1816. 53. 139.
2) Rammelsberg: Ber. der Berl. Akad. 1847. 115 ff.
3) Himlay: Ann. chem. Pharm. 42. 157. 237.
4) Bertagnini: ibidem 104. 126.

oder oxalsaurem Ammonium[1]) beim Erhitzen mit Wasser entziehenden Mitteln charakterisiert. Endlich kann es auch direkt aus den Elementen bei sehr hoher Temperatur entstehen (daher sein Vorkommen in den Hochofengasen)[2]) oder beim Überspringen von Inductionsfunken zwischen Kohlenspitzen in einer Stickstoffatmosphäre[3]). Anderseits wird es durch anhaltendes Durchschlagen von elektrischen Funken, wie zuerst Sir Humphry Davy zeigte, oder nach A. W. Hofmann[4]) besser durch den Flammenbogen zerlegt. — Gegen den Einfluſs der Wärme ist es nach Gay-Lussac's Untersuchungen indifferent.

Das Dicyan ist ein farbloses Gas von eigentümlichem Geruche, das bei —25° in flüssigem und bei —34° in festem Zustande erhalten werden kann. Es brennt wie alle Dinitrile mit blauer, rötlich gesäumter Flamme.

Die wässerige Lösung des Gases färbt sich, wenn sie nicht eine Säure enthält, bald braun[5]), scheidet einen braunen Körper, die Azulmsäure, ab und hält dann oxalsaures und ameisensaures Ammon, Blausäure, Kohlensäure und Harnstoff[6]). Es ist dies Verhalten insbesondere deshalb interessant, weil Wöhler diese Bildung des Harnstoffs aus den Elementen schon beobachtet hatte, ehe er seine epochemachende Entdeckung über die Umlagerung von isocyansaurem Ammonium[7])

---

1) Dumas: Ann. Chem. Pharm. 10. 295.
2) Bunsen und Playfair: Journ. f. pr. Chem. 42. 145.
3) Morren: Compt. rend. 48. 342.
4) Buff und A. W. Hofmann: Ann. Chem. Pharm. 113. 135. 137.
5) Pelouze und Richardson: Ann. Chem. Pharm. 26. 63.
6) Wöhler: Pogg. Ann. 3. 177.
7) Wöhler: ibidem 12. 253.

machte; die Identität des aus der wässerigen Cyanlösung isolierten Körpers mit Harnstoff hat er damals freilich garnicht vermutet.

Das Dicyan reagiert in zweierlei Richtung, als Nitril der Oxalsäure und dann unter Spaltung des Moleküls in zwei Cyankomplexe als CN in statu nascendi. Es verbindet sich daher schon bei gelindem Erwärmen mit Kalium und Natrium, bei höherer Temperatur auch mit Zink, Cadmium und Eisen zu Cyanmetall, ja sogar mit Wasserstoff[1]) zu Blausäure. Beim Einleiten von Cyangas in Kalilauge entsteht neben Cyankali cyansaures Kali:

$$(CN)_2 + 2\,KOH = KCN + KCNO + H_2O$$

analog der Bildung von unterchlorigsaurem Salz aus Chlor und Base.

Als Nitril der Oxalsäure giebt Dicyan fast alle Reactionen der Nitrile der einbasischen Säuren:

1. So addiert es bei der Einwirkung von starker Salzsäure[2]) in der Kälte 2 Mol. H_2O und liefert Oxamid oder in ähnlicher Weise mit wässeriger Aldehydlösung Aethylidendioxamid:

$$CH_3CHO + 2\,C_2N_2 + 3\,H_2O = \begin{pmatrix} CONH_2 \\ CONH \end{pmatrix}_2 CHCH_3.$$

Bei Anwendung verdünnterer Säuren wird durch vollständige Verseifung Oxalsäure erhalten.

2. In gleicher Weise lagern sich an das Oxalencyanid 1 und 2 Mol. H_2S. Die so entstehenden Verbindungen sind von Gay-Lussac und Wöhler[3]) zuerst

---

[1]) Berthelot: Bull. soc. chim. 33. 2.
[2]) Schmidt und Glutz: Ber. d. d. chem. Ges. 1. 66.
[3]) Wöhler: Pogg. Ann. 3. 178.

beschrieben, aber erst von C. Völckel[1]) genauer untersucht worden. Bei Addition von 1 Mol. H_2S wird die dem Cyanameisensäureamid entsprechende Thioverbindung, ihrer gelben Farbe wegen Flaveanwasserstoff genannt, erhalten, bei Addition zweier Mol. H_2S der rote Rubeanwasserstoff, der sich durch sein Verhalten gegen Kalilauge als Dithiooxamid

$$\begin{array}{l} CS - NH_2 \\ | \\ CS - NH_2 \end{array}$$

charakterisiert.

3. Wie alle Dinitrile bei der Einwirkung von Reductionsmitteln nach der Mendius'schen Reaction[2]) unter Addition von $2\,H_2$ in Amine übergehen, so liefert auch das Cyan mit Zinn und Salzsäure das Äthylendiamin. Aus dem salzsauren Salz dieser Verbindung erhielt Ladenburg[3]) beim Erhitzen Äthylenimin oder, wie die Dampfdichte zeigte, Diäthylenimin:

$$\begin{array}{l} CH_2 - NH_2 \cdot HCl \\ | \\ CH_2 - NH_2 \cdot HCl \end{array} = NH_4Cl + \begin{array}{l} CH_2 \diagdown \\ | \qquad NH \cdot HCl . \\ CH_2 \diagup \end{array}$$

Es ist dies eine sehr interessante Base, da sie mit dem isomeren Schreiner'schen Spermin[4]) die weitgehendsten Analogieen zeigt und wahrscheinlich mit ihm identisch ist.

Bei der Reduction des Cyans durch kochende Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,96) erleidet die eine Cyangruppe eine Verseifung und es entsteht Glycocoll.

---

[1]) C. Völckel: Ann. Chem. Pharm. 37. 319.
[2]) Mendius: ibidem 121. 129.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 21. 758 ff.
[4]) Schreiner: Ann. Chem. Pharm. 198. 68.

4. Ferner giebt das Dinitril nach der Pinner'schen Reaction bei der Einwirkung auf Alkohol, der mit Chlorwasserstoffgas gesättigt ist, salzsauren Oximidoäther[1]) neben dessen Zersetzungsprodukten Urethan, Ameisensäureäther und Salmiak:

$$C_2N_2 + 2\,C_2H_5OH + 2\,HCl = \begin{matrix} C(=NH)(OC_2H_5) \\ \| \\ C(=NH)(OC_2H_5) \end{matrix} \cdot HCl \cdot HCl$$

5. Von diesem Imidoäther aus das entsprechende Amidin darzustellen, gelang Pinner[2]) nur mit grofsem Aufwand von Material und sehr geringer Ausbeute. Eine Condensation des Körpers zu Oximidin vermochte er nicht zu bewirken.

Als substituierte Amidine kann man die zuerst von A. W. Hofmann[3]) dargestellten Additionsprodukte von Cyan und aromatischen Basen auffassen. So spricht F. Tiemann[4]) neuerdings den Cyananilin infolge der glatten, schon bei gewöhnlicher Temperatur eintretenden Bildung des Oxalendiamidoxims bei Einwirkung von Hydroxylamin die Constitution

$$\begin{matrix} C_6H_5N \\ H_2N \end{matrix}\!\!>\!C - C\!<\!\!\begin{matrix} NC_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix}$$

als Diphenyloxamidin zu.

6. Diese letztangeführte Reaction endlich führt zu der additionellen Verbindung des Dicyans mit Hydroxylamin, zu der man gerade in allerletzter Zeit auf verschiedenen Wegen gelangt ist.

---

[1]) A. Pinner und B. Klein: Ber. d. d. chem. Ges. 11. 1481.
[2]) A. Pinner: Ber. d. d. chem. Ges. 16. 1656.
[3]) A. W. Hofmann: Ann. Chem. Pharm. 66. 129. 73. 182.
[4]) F. Tiemann: Ber. d. d. chem. Ges. 22. 1938.

Durch die relativ beste Ausbeute empfiehlt sich die von F. Tiemann[1]) angegebene Methode, der zufolge man Cyan auf eine aromatische Base fixiert und Hydroxylamin bezw. salzsaures Hydroxylamin auf die entstandene Cyanverbindung einwirken läfst. — Ebendasselbe Oxalendiamidoxim hat Emil Fischer[2]) durch Einleiten von Cyan in eine gekühlte wässerige Hydroxylaminlösung erhalten und J. Ephraim[3]) aus dem oben erwähnten Rubeanwasserstoff, dem Thioamid der Oxalsäure, nach Tiemann's bekannter Reaction[4]) dargestellt. Es krystallisiert[5]) in blendend weifsen, concentrisch gruppierten Spiefsen, die bei 196° unter Gasentwicklung schmelzen. Wie alle Amidoxime bildet das Oxalendiamidoxim sowohl mit Säuren, als auch mit Basen salzartige Verbindungen; mit Fehling'scher Lösung giebt es beim Erwärmen den charakteristischen schmutzigen Niederschlag; bei der Einwirkung von Säureanhydriden entstehen die entsprechenden Azoxime.

So nehmen wir also bei diesem ersten Dinitril, dem Cyan, alle Reactionen der einfachen Nitrile wahr; bei keinem der Derivate aber, aufser bei dem Äthylendiamin, finden wir eine Condensation durch Ammoniakabspaltung; wie die Oxalsäure selbst kein Oximid giebt, so sind auch Oximidin und Oximidodioxim nicht darstellbar.

---

[1]) F. Tiemann: Ber. d. d. chem. Ges. 22. 1938.
[2]) Emil Fischer: ibidem 22. 1931.
[3]) J. Ephraim: ibidem 22. 2305.
[4]) F. Tiemann: ibidem 19. 1668.
[5]) W. Zinkeisen: ibidem 22. 2946 ff.

Das nächst höhere Dinitril

Malonitril

$CN - CH_2 - CN$

ist vor einigen Jahren von L. Henry[1]) dargestellt worden, der die Beziehungen[2]) zwischen den Schmelzpunkten, der Flüchtigkeit und den sonstigen physikalischen Eigenschaften der normalen Dicyanide untersuchen wollte. Er erhielt es aus Cyanacetamid, $CH_2CN \cdot CONH_2$, und in geringer Menge auch aus Malonamid durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid als eine Krystallmasse vom Aussehen des Eises, die bei 29—30° schmilzt und bei 218—219° siedet. Durch wässerige Salzsäure geht die Verbindung leicht in die Malonsäure über. Weitere Abkömmlinge dieses Körpers sind nicht bekannt.

Ein gröfseres Interesse, besonders durch die Condensationsfähigkeit der Derivate, bietet wieder das folgende Dinitril dieser Reihe, das

Äthylencyanid

$CN - CH_2 - CH_2 - CN$.

Die Darstellung aus dem Amid oder dem Ammonsalz der Bernsteinsäure durch Wasserabspaltung ist noch nicht gelungen; man hat bisher überhaupt nur die beiden vorher beschriebenen Dinitrile und die Phtalonitrile aus den entsprechenden Säureamiden durch Destillation mit Phosphorpentoxyd erhalten können. — Dagegen hat Maxwell Simpson[3]) im Jahre 1861 die Verbindung durch

---

[1]) L. Henry: Compt. rend. 102. 1394—97.

[2]) L. Henry: ibidem 102. 1481—84.

[3]) Maxwell Simpson: Ann. Chem. Pharm. 118. 374. 121. 154.

Behandlung von Äthylenbromid mit reinstem Cyankalium in alkoholischer Lösung gewonnen, und nach Moore[1]) entsteht sie bei der Electrolyse von cyanessigsaurem Kali. Da die erstere Bildungsweise aus den entsprechenden Haloiden bei allen folgenden Dicyaniden wiederkehrt, sei es gestattet, an dieser Stelle auf eine neuere Vorschrift hinzuweisen, die eine reichere Ausbeute als früher ermöglicht. Das Cyankalium veranlafst nämlich durch seinen Gehalt an freiem Alkali allerlei Nebenreactionen, vor allem eine teilweise Verseifung des entstehenden Nitrils und es ist daher von Vorteil, diese alkalische Reaction durch einen geringen Säurezusatz abzustumpfen.

Das Äthylencyanid bildet — es ist das eisartige Aussehen[2]) für sämtliche Dinitrile typisch — eine durchscheinend helle amorphe Masse[3]) vom Schmelzpunkt 54° und dem Siedepunkt 158—160° bei 20 mm Druck. Es zerfällt beim Kochen mit wässerigen Säuren oder Alkalien in Ammoniak und Bernsteinsäure.

Von Zinn und Salzsäure wird es in Tetramethylendiamin[4]) $C_4H_8(NH_2)_2$ übergeführt, dessen Identität mit dem Brieger'schen Putrescin[5]) neuerdings von E. Baumann und v. Udranszky[6]) festgestellt ist. Das dieser Base entsprechende Imin, das Pyrrolidin,

---

[1]) Moore: Ber. d. d. chem. Ges. 4. 520.

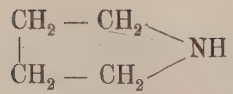
[2]) L. Henry: Compt. rend. 102. 1484.

[3]) Nevole und Tshermack: Bull. soc. chim. 30. 101.

[4]) Fairley: Ann. chem. Pharm. Suppl. III. 371.

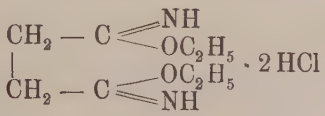
[5]) L. Brieger: Ptomaine. Berlin 1885 und 1886 I pag. 43 und III pag. 101.

[6]) L. v. Udranszky und E. Baumann: Ber. d. d. chem. Ges. 21. 2938. Zeitschr. f. physiolog. Chem. 13. 574.

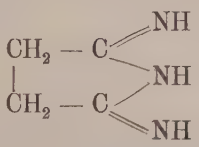


erhielt Ladenburg[1]) aus ihrem salzsauren Salz beim Erhitzen und in geringer Menge bei der Reduction des Bernsteinsäurenitrils mit Natrium in alkoholischer Lösung.

Vom Äthylencyanid aus hat Pinner dann ferner durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas in alkoholischer Lösung den salzsauren Succinimidoäther[2])



und durch Behandeln desselben mit Ammoniak das entsprechende Amidin dargestellt. Das Succinamidin spaltet äufserst leicht, schon beim Kochen mit Wasser, Ammoniak ab und geht in Succinimidin von der Zu sammensetzung:

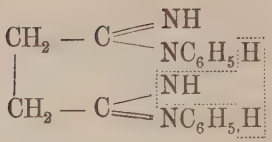


über.

In gleicher Weise hat R. Blochmann[3]) durch Schmelzen einer Mischung von Bernsteinsäurenitril und salzsaurem Anilin Diphenylsuccinimidin:

---

[1]) Ladenburg: Ber. d. d. chem. Ges. 19. 781. 20. 442.
[2]) A. Pinner: 16. 361 und 924.
[3]) R. Blochmann: ibidem 20. 1856.



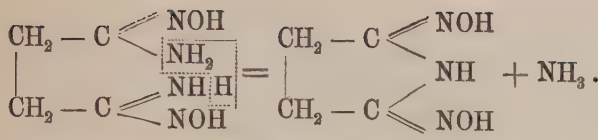
erhalten.

Die Ammoniak-Abspaltung dieser Körper ist dem Übergang des Succinamids in Succinimid an die Seite zu stellen, und analog ist auch die Umwandlung des Succinenamidoxims in Succinenimidodioxim. Ersteres bildet sich ausschliefslich, wenn man äquivalente Mengen Hydroxylaminchlorhydrat, Natriumcarbonat und Äthylencyanid einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur in einer Verschlufsflasche stehen läfst; zum Teil scheidet es sich dann freiwillig ab, zum Teil wird es aus der Mutterlauge gewonnen, dadurch, dafs man sie an einem mäfsig warmen Orte oder unter der Luftpumpe verdunsten läfst. Die so erhaltene Verbindung, die in kleinen farblosen Prismen oder Tafeln vom Schmelzpunkt 180° krystallisiert, giebt nach F. Sembritzki[1]) alle Reactionen und Derivate der Amidoxime. Sie ist sehr beständig und wird in reinem Zustande durch Kochen mit Wasser nicht verändert.

Nimmt man aber die Operationen zur Darstellung dieses Körpers in der Wärme vor, so tritt aus den beiden Amidogruppen $NH_2 \cdot NH_2$ ein Molekül NH_3 aus und es bleibt eine NH-Gruppe, die mit ihren beiden freien Wertigkeiten an die beiden Kohlenstoffatome gebunden ist, und es resultiert ein Imidodioxim:

---

[1]) F. Sembritzki: Ber. d. d. chem. Ges. 22. 2958 ff.



Je nachdem man also in der Kälte oder in der Wärme digeriert und die Flüssigkeit alsdann an der Luft oder auf dem Wasserbade verdampfen läfst, hat man es in der Hand, das Amidoxim oder Imidoxim darzustellen.

Dies Condensationsprodukt zeigt ganz ähnliche Eigenschaften, wie die Muttersubstanz; es verbindet sich mit Säuren und Alkalien und giebt mit Fehling'scher Lösung den charakteristischen schmutzigen Niederschlag. Es unterscheidet sich aber von jener durch die Beständigkeit seines Silbersalzes und insbesondere durch eine ihm eigentümliche Blaufärbung beim Stehen mit Natronlauge, die auch in den Derivaten wiederkehrt. Der Wasserstoff seiner Oximidgruppen ist ebenfalls durch Säurereste vertretbar, doch ist es zur Azoximbildung nicht fähig.

Propylencyanid

$$CH_3 - CHCN - CH_2CN.$$

Das Propylencyanid, das Nitril der gewöhnlichen Brenzweinsäure, ist ebenso, wie das Äthylencyanid, zuerst von Maxwell Simpson[1]) gelegentlich seiner Arbeiten über die Constitution der Bernstein- und Brenzweinsäuren erhalten, jedoch nicht näher untersucht

[1]) Maxwell Simpson: Ann. Chem. Pharm. 121. 160. 145. 365—373.

worden, da er das Rohprodukt sofort verseifte. Lebedeff[1]) wiederholte seine Darstellung nach Simpson's Verfahren aus Propylenbromid und Cyankalium in alkoholischer Lösung bei einer Temperatur von 150°. Claus[2]) gewann es, indem er 1 Mol. Allylchlorid oder Allyljodid mit 2 Mol. Cyankalium und 3 Vol. Alkohol in Röhren einschmolz und 2—3 Tage im Kochsalzbade erhitzte. Dabei wurde das Halogen durch Cyan substituiert und Blausäure addiert. Die Reaction verlief also im Sinne der Gleichung:

$$CH_2 = CH - CH_2Cl + KCN + HCN = KCl + CH_3 - CHCN - CH_2CN.$$

Das Brenzweinsäuredinitril[3]) ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, allmählich schwach gelblich werdende Flüssigkeit und erstarrt in der Kälte zu durchsichtigen Prismen, die bei 12° schmelzen und bei 252° sieden.

Durch 10 stündiges Digerieren mit rauchender Salzsäure im Einschlufsrohr bei 100° oder durch 6—7 tägiges Kochen mit alkoholischem Kali wird es in die Dicarbonsäure übergeführt.

Bei der Reduction mit Natrium und Weingeist erhielt Oldach[4]) β-Methyltetramethylendiamin

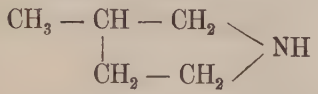
$$\begin{array}{l} CH_3 - CH - CH_2 - NH_2 \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad CH_2 - CH_2 - NH_2 \end{array}$$

und durch rasches Erhitzen des Chlorhydrats dieser

---

[1]) Lebedeff: Ann. Chem. Pharm. 182. 327.
[2]) Claus: ibidem 191. 37.
[3]) A. Pinner: Ber. d. d. chem. Ges. 12. 2053.
[4]) Oldach: ibidem 20. 1654.

Base ihr Imin, dem die Zusammensetzung des β-Methylpyrrolidins



zukommt.

Weitere Derivate dieses Dinitrils sind bislang nicht untersucht worden.

Sein Isomeres, das

Trimethylencyanid

$$CN - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CN$$

das Nitril der normalen Brenzweinsäure, der Glutarsäure, bietet ein wesentlich gröfseres Interesse.

Es ist in analoger Weise aus Trimethylenbromid und reinstem Cyankalium in alkoholischer Lösung zuerst 1876 von Reboul[1]) dargestellt und später besonders mit Rücksicht auf seine Verseifungsprodukte von Markonikow[2]) untersucht worden. Seine physikalischen Eigenschaften beschreibt L. Henry[3]) dahin, dafs es eine farblose, eine wenig dicke Flüssigkeit sei, die selbst bei 25° noch nicht erstarrt und bei 274° ohne wesentliche Zersetzung siedet.

Sein Verhalten bei der Reduction ist namentlich von Ladenburg studiert worden. Mit Zinn und Salzsäure[4]) oder vorteilhafter nach dem von ihm ange-

---

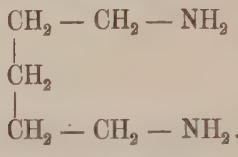
[1]) Reboul: Ann. de chim. et phys. (5) 14. 50.

[2]) Markonikow: Ann. Chem. Pharm. 182. 341. Ber. d. d. chem. Ges. 9. 640.

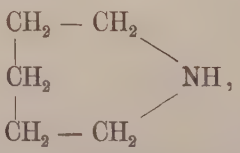
[3]) L. Henry: Bull. soc. chim. 43. 618.

[4]) Ladenburg: Ber. d. d. chem. Ges. 16. 1151.

gebenen Verfahren[1]) mit Natrium und Weingeist erhielt er hauptsächlich Pentamethylendiamin:



Dieser Körper ist identisch[2]) mit dem sogenannten Cadaverin, das Brieger[3]) bei seinen bekannten Untersuchungen über Ptomaine als Stoffwechselprodukt gewisser Bacterien entdeckt hat, das dann Bocklisch[4]) im faulenden Fischfleisch gefunden und das neuerdings v. Udranszky und E. Baumann[5]) im Harn eines an Cystinurie leidenden Mannes nachgewiesen haben. — Neben diesem Diamin entsteht bei der Reduction des Glutarendinitrils ebenfalls ein Imin, das Hexahydropyridin oder Piperidin[6])



das vorzüglich infolge seiner nahen Beziehungen zum Pyridin und einigen Alkaloiden von Interesse ist.

Das Trimethylencyanid ist ferner in Bezug auf sein Verhalten gegen Hydroxylamin von J. Bieder-

---

[1]) Ladenburg: Ber. d. d. chem. Ges. 18. 2957.

[2]) Ladenburg: ibidem 19. 2585.

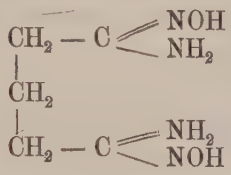
[3]) L. Brieger: ibidem 16. 1186.

[4]) Bocklisch: ibidem 20. 1441.

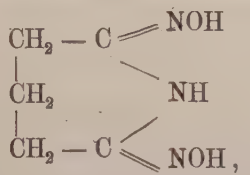
[5]) v. Udranszky und E. Baumann: ibidem 21. 2746 und 2938. Zeitschr. f. physiol. Chemie 13. 574.

[6]) Ladenburg: Ber. d. d. chem. Ges. 19.

mann[1]) untersucht worden. Wählt man das Mengenverhältnis von 2 Mol. auf 1 Mol., so entstehen immer gleichzeitig Glutarendiamidoxim (Schmelzpunkt: 233°)



und Glutarenimidodioxim (Schmelzpunkt: 193°)



mag man nun die Einwirkung in der Kälte oder in der Wärme stattfinden lassen.

Diese beiden Derivate sind in jeder Beziehung den analogen von Bernsteinsäuredinitril sich ableitenden Verbindungen ähnlich.

Bei Anwendung gleicher Moleküle Dicyanid und Hydroxylamin war γ — Cyanbutenylamidoxim zu erwarten.

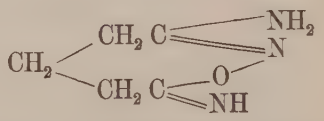
$$CN\,CH_2 - CH_2 - CH_2\,CN + H_2\,NOH = CN - CH_2 - CH_2 - CH_2\,C\begin{matrix}=NOH\\-NH_2\end{matrix}.$$

Statt dessen entsteht ein Körper, dem der Analyse zufolge wohl dieselbe Bruttoformel zukommt, der aber eine andere Constitution haben mufs, da er lediglich basische Eigenschaften aufweist. Es ist höchst wahr-

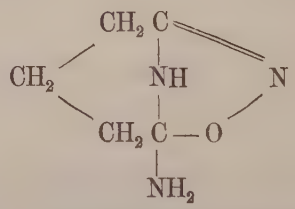
[1]) J. Biedermann: Ber. d. d. chem. Ges. 22. 2767 ff.

scheinlich, dafs sich in der ersten Phase der Reaction thatsächlich p-Cyanbutenylamidoxim bildet, dafs dann aber die Cyan- und die Oximidgruppe in Wechselwirkung treten, wodurch voraussichtlich die Bildung eines aus 7 Gliedern bestehenden geschlossenen Atomringes veranlafst wird.

Diese Verbindung ist vermutlich ein Amidooximidoimid von der Zusammensetzung:



Doch ist nach den bisherigen Untersuchungen[1]) auch eine Constitution nicht ausgeschlossen, wie sie durch die Formel



gegeben wird. — Der Körper krystallisiert in weifsen Nadeln, die bis 103° schmelzen und bei etwas höherer Temperatur zersetzt werden. Eisenchlorid färbt wässerige Lösungen rot, aber weder Fehling'sche Lösung, noch Silbernitrat, noch Bleiacetat rufen darin, wie bei den Amidoximen, Fällungen hervor.

In der aromatischen Reihe sind von den Nitrilen

---

[1]) F. Tiemann: Ber. d. d. chem. Ges. 22. 2945.

zweibasischer Säuren namentlich die der Phtalsäuren und ihre ersten Homologen untersucht worden. Es ist zweckmäfsig, die isomeren Verbindungen nicht zu trennen, und es sollen daher die Ortho-, Meta- und Paraphenylendicyanide zusammen beschrieben werden.

Phtalonitrile

$$C_6H_4\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}.$$

Während das Iso- und Terephtalsäurenitril äufserst beständige Substanzen sind, ist das o-Phtalsäurenitril bislang nicht erhalten worden. Es ist wahrscheinlich, dafs dasselbe, sowie es entsteht, mit 2 Mol. Wasser in Reaction tritt und unter Ammoniak-Abspaltung in Phtalimid übergeht:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix} + 2\,H_2O = C_6H_4\begin{matrix}CO\,NH\,H\\CO\,NH\,H\end{matrix}$$

So erhielt Ossian Aschan[1]) beim Schmelzen von o-Phtalsäure mit Rhodankalium oder Rhodanammonium nur Phtalimid. — Limpricht[2]), der die verschiedenen Disubstitutionsprodukte des Benzols in die Cyanide umwandelte, um durch die schon bekannten Phtalsäuren den Nachweis ihrer Constitution zu führen, begnügte sich damit, die Para- und Metaverbindungen mit Cyankalium zu schmelzen und so durch einen indirekten Beweis die Zusammensetzung der dritten Isomeren darzuthun.

---

[1]) O. Aschan: Ber. d. d. chem. Ges. 19. 1398.
[2]) Limpricht: Ann. Chem. Pharm. 180. 108.

Sehr mannigfaltig sind dagegen die Darstellungsarten der beiden anderen Phenylencyanide.

Beim Schmelzen der Disulfo-[1]) oder Chlor-[2]) oder Bromsulfobenzolsäuren[3]) mit Cyankalium erhielt man stets ein Gemenge der Para- und Metaverbindungen, was zu vielen Irrtümern und Fehden Anlafs gab, bevor Barth und Senhofer[4]) zeigten, dafs man bis dahin mit einem Gemisch zweier verschiedener Benzolsulfosäuren gearbeitet habe.

Einen Weg zur Trennung der beiden Dinitrile gab Luckenbach[5]) an, der sie durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die mit Ammoniakgas gesättigte alkoholische Lösung in die Thioamide

$$C_6H_4\begin{matrix}CSNH_2\\CSNH_2\end{matrix}$$

überführte. Das Thioisophtalamid krystallisiert in schönen Nadeln und ist in Weingeist löslich; das Thioterephtalamid ist ein amorphes Pulver und in Weingeist absolut unlöslich. Nach ihrer Trennung zersetzt man diese Substanzen durch blofses Erhitzen oder durch Kochen mit Bleiacetat.

Br. Beyer[6]) gewann das m-Dicyanbenzol aus dem

---

[1]) Barth und Senhofer: Ann. Chem. Pharm. 174. 236. Victor Meyer und W. Micheles: Ber. d. d. chem. Ges. 8. 672. B. Nölting: ibidem 8. 112. Garrick, Zeitschr. f. Chemie 1869. 551.

[2]) Meyer-Stüber: Ann. Chem. Pharm 165. 165. J. Kieselinski: ibidem 180. 182. B. Nölting: loco cit.

[3]) Irelan: Zeitschr. f. Chemie 1869. 164. Barth und Senhofer: Ann. Chem. Pharm. 174. 242. Limpricht: ibidem 180. 88 und 92.

[4]) Barth und Senhofer: Ber. d. d. chem. Ges. 8. 1481.

[5]) C. Luchenbach: ibidem 17. 1430.

[6]) Bruno Beyer: Journ. f. pract. Chem. (2) 22. 351.

Isophtalylamid durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid, Warren de la Rue und Hugo Müller[1]) in gleicher Weise das Paraderivat.

Ferner stellte Victor Meyer[2]) die m-Verbindung aus Isophtalylaldoxim durch Chloracetyl dar, während Terephthalylaldoxim bei gleicher Behandlung einen Diacetyläther giebt.

Brömme[3]) erhielt dasselbe Nitril durch Destillation des Calciumsalzes der m-Cyanbenzoësäure. Der Mechanismus dieser Reaction wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}(CN)\\(3)COO_{Ca}\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}(1)CN\\(3)CN\end{matrix} + C_6H_4\begin{matrix}(1)COO\\(3)COO\end{matrix} \quad Ca$$

Das Calciumsalz der p-Cyanbenzoësäure giebt bei gleicher Behandlung ein dicyaniertes Keton.

Sehr interessant ist endlich die Bildung des m-Dicyanids beim Erhitzen von m-Phenylensenföl[4]) mit Kupferpulver auf 250°.

Das Isophtalsäurenitril wird in kleinen, unansehnlichen Krystallen erhalten, die bei vollständiger Reinheit den Schmelzpunkt 159—160° zeigen, aber schon bei sehr viel geringerer Temperatur sublimieren.

Das Terephtalsäurenitril krystallisiert in feinen, weifsen Nadeln, zuweilen etwas gröfseren, glasglänzenden Prismen, und schmilzt bei 215°.

Beide Nitrile werden durch Erhitzen mit Salzsäure

---

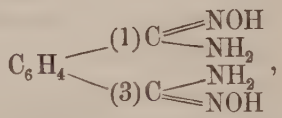
[1]) Warren de la Rue und Hugo Müller: Ann. Chem. Pharm. 121. 89.

[2]) Victor Meyer: Ber. d. d. chem. Ges. 20. 2005.

[3]) Brömme: ibidem 20. 52.

[4]) O. Billeter und A. Steiner: ibidem 20. 231.

unter Druck oder mit alkoholischem Kali leicht verseift. Von ihren Derivaten sind die Imidoäther und Amidine von C. Luckenbach[1]) studiert und beschrieben worden. Das m-Dicyanid ist ferner in Bezug auf sein Verhalten gegen Hydroxylamin von G. Goldberg[2]) untersucht worden. Durch mehrtägige Digestion bei 90° erhielt er in sehr ungenügender Ausbeute Isophtalendiamidoxim



das in weifsen Prismen mit ½ Mol. Wasser krystallisiert und bei 193° schmilzt.

Von den Homologen der Phtalonitrile kennt man die Ortho- und die Para-Verbindung.

o-Homophtalonitril

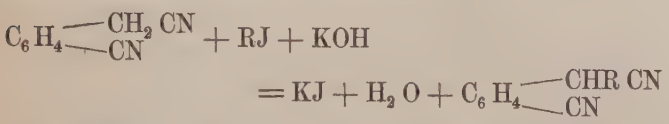
Das o-Cyanbenzylcyanid wird nach den Angaben von S. Gabriel und R. Otto[3]) aus chloriertem o-Cyantoluol durch Kochen mit Cyankalium in alkoholischer Lösung dargestellt. Es wird so in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 81° erhalten.

Dies Nitril hat besonders deshalb ein Interesse,

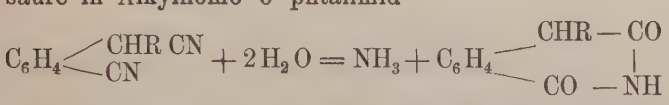
---

[1]) C. Luckenbach: loco cit.
[2]) G. Goldberg: Ber. d. d. chem. Ges. 22. 2976.
[3]) S. Gabriel und R. Otto: ibidem 20. 2223.

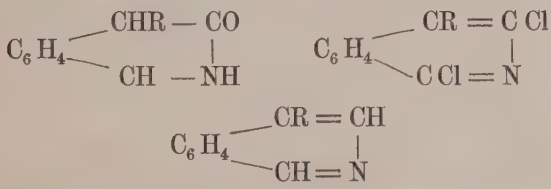
weil es als Ausgangsmaterial zur Bildung von alkylierten Isochinolinen[1]) dient. Durch Kochen mit Alkalilauge und Alkyljodid wird nämlich ein Wasserstoffatom der Methylengruppe substituiert:



und das Produkt durch successive Behandlung mit concentrierter Schwefelsäure und mit rauchender Salzsäure in Alkylhomo-o-phtalimid



umgewandelt. Letzteres giebt bei der Digestion mit Phosphoroxychlorid im Einschlufsrohr Dichloralhylisochinolin, das seinerseits beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Alkylisochinolin liefert:



Sehr interessant ist das Verhalten des Homo-o-Phtalonitrils gegen Hydroxylamin[2]).

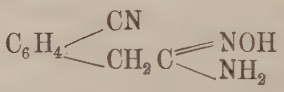
Schon wenige Minuten, nachdem man zu der alkoholischen Lösung des Cyanids Hydroxylamin hinzugefügt, scheiden sich schön ausgebildete farblose Nadeln

---

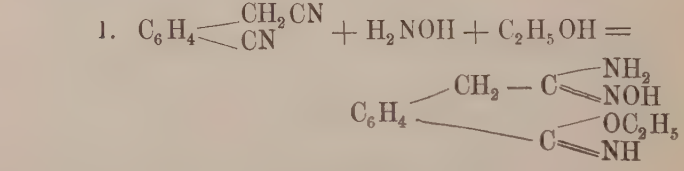
[1]) S. Gabriel: Ber. d. d. chem. Ges. 20. 2499.

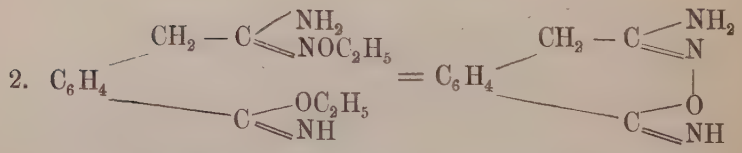
[2]) G. Eichelbaum: ibidem 22. 2973 ff.

ab. Die entstandene Verbindung verhält sich nicht wie ein eigentliches Amidoxim, sondern wie die im Vorhergehenden[1]) schon erwähnte Substanz, die J. Biedermann[2]) durch Wechselwirkung zwischen 1 Mol. Trimethylendicyanid und 1 Mol. Hydroxylamin erhielt. Sie ist allem Anschein nach ein analog constituiertes Umwandlungsprodukt des in der ersten Phase der Reaction gebildeten o-Cyanphenyläthenylamidoxims



Eine Erklärung des Vorgangs würde durch die Mitwirkung des Alkohols im Sinne der folgenden Gleichungen gegeben:

1. 

2. 

Welches Mengenverhältnis man auch anwenden möge, es tritt immer nur ein Mol. Hydroxylamin in Reaction, und es entsteht stets dieses Homo-o-phtalenamidimidoxim, während von Trimethylencyanid 3 Derivate darstellbar sind.

---

[1]) G. Eichelbaum: Ber. d. d. chem. Ges. pag. 23.
[2]) J. Biedermann: ibidem 22. 2972.

Der Körper besitzt ebenso wie der von J. Biedermann untersuchte nur basische Eigenschaften, unterscheidet sich aber von demselben in seinem Verhalten gegen einige Reagentien; er giebt mit Eisenchlorid eine schwarze Fällung und mit Fehling'scher Lösung einen graugrünen Niederschlag. Dem Lichte ausgesetzt, färbt er sich rot und zersetzt sich teilweise. Durch Einwirkung salpetriger Säure werden alle im Molekül vorhandenen stickstoffhaltigen Gruppen eliminiert und es entsteht Homo-o-phtalsäure.

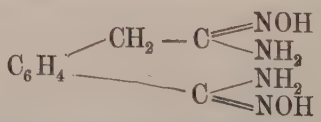
Vorliegende Arbeit wurde nun auf Anregung des Herrn Prof. Dr. F. Tiemann unternommen, um festzustellen, ob bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf ein Dinitril, das die beiden Cyangruppen in der Para-Stellung hat, auch Condensationen eintreten, wie sie eben bei den Dinitrilen der aliphatischen und der Ortho-Reihe beobachtet worden sind.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial diente p-Cyanbenzylcyanid, das nach den Angaben von W. Mellinghoff[1]) dargestellt wurde, indem man p-Toluidin nach dem Sandmeyer'schen Verfahren[2]) in Cyantoluol überführte, das erhaltene Produkt in der Hitze chlorierte und das Chlor darauf durch Cyan ersetzte. Die Ausbeute betrug aus 225 gr. p-Toluidin 50 gr. Dinitril.

Auf dies Dinitril liefs ich je 3, 2 oder 1 Mol. Hydroxylamin einwirken und erhielt dabei im ersten Falle Diamidoxim, in letzterem ein Monoamidoxim und bei der Anwendung zweier Moleküle ein Gemenge beider Körper. Eine Condensation irgend welcher Art fand nicht statt.

Homoterephtalendiamidoxim



wurde in reinstem Zustande gewonnen durch Anwen-

[1]) W. Mellinghoff: Inaugural-Dissertation, Berlin, Juli 1889 pag. 8—9.

[1]) Sandmeyer: Ber. d. d. chem. Ges. 18. 1492.

dung von 3 Mol. Hydroxylamin, dem anderthalbfachen der theoretischen Menge, auf 1 Mol. p-Cyanbenzylcyanid. Nach der von F. Tiemann und P. Krüger angegebenen Methode giebt man die wässrige Lösung aequivalenter Mengen Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat zu der Auflösung des Nitrils in Alkohol. Das Mengenverhältnis wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_7H_6(CN)_2 + Na_2CO_3 + 2\,OH\,NH_2 \cdot HCl$$
$$= C_7H_6 : C_2(NOH)_2(NH)_2 + 2\,Na\,Cl + CO_2 + H_2O\,.$$

Die hellgelb gefärbte klare Mischung läfst man einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur in einer Verschlufsflasche stehen. Das dabei gebildete Homoterephtalendiamidoxim scheidet sich zum gröfsten Teil freiwillig aus; aus der Mutterlauge wird noch ein kleiner Rest durch Einengen und Abfiltrieren von einem in grofser Menge auftretenden harzigen Produkt gewonnen. Die Ausbeute dabei ist eine ziemlich geringe; aus 12 gr. angewandten Nitrils werden nur 4—4,5 gr. Amidoxim erhalten, also nur 22—25% der Theorie.

Aus heifsem Wasser wiederholt umkrystallisiert, zeigt der Körper unter dem Mikroskop die bekannte Krystallform der Amidoxime, schräg abgestumpfte Säulen. Er schmilzt bei 192° unter Zersetzung. Die Analyse ergab:

1. 0,2112 gr. Substanz lieferten 0,1139 gr. Wasser und 0,4148 gr. Kohlensäure.
2. 0,2239 gr. Substanz lieferten 0,4293 gr. Kohlensäure und 0,1203 gr. Wasser.
3. 0,2099 gr. Substanz gaben bei 748 mm Baroemterstand und 18° C. 49,1 ccm Stickstoff.

4. 0,2035 gr. Substanz gaben bei 765 mm Barometerstand und 18,5° C. 46,7 ccm Stickstoff.

Mithin:

	Theorie		Versuch			
			I	II	III	IV
C_9	108	51,92 %	52,27 %	52,29 %	—	—
H_{12}	12	5,77 »	5,99 »	5,97 »	—	—
N_4	56	26,72 »	—	—	26,69 %	26,75 %
O_2	32	15,39 »	—	—	—	—
	208	100,00 %				

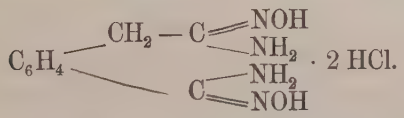
Die Verbindung zeigt alle charakteristischen Reactionen der Amidoxime. Sie besitzt sowohl saure als auch basische Eigenschaften und bildet daher mit Säuren und Basen Salze. Mit Eisenchlorid giebt sie eine rotbraune Färbung und mit Fehling'scher Lösung den für die Amidoxime eigentümlichen, schmutzigen Kupferniederschlag; das Silbersalz, das bei der Fällung rein weifs ist, färbt sich am Licht sofort dunkler und wird beim Erwärmen vollständig reduciert, indem sich an den Wandungen der Probierröhre ein Silberspiegel absetzt.

Der Körper ist in heifsem Wasser leicht löslich, weniger in kaltem; ziemlich leicht wird er ferner von Methylalkohol und Aceton, sehr schwer von Äthyl- und Amylalkohol, garnicht von Äther, Benzol und Ligroin aufgenommen.

Bei Einwirkung von 2 Mol. Hydroxylamin auf 1 Mol. Paracyanbenzylcyanid erhielt ich, wie oben erwähnt, gleichzeitig Di- und Monoamidoxim, die man durch Krystallisation kaum von einander trennen kann, da sie dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigen. Um

wenigstens einen Bestandteil dieses Gemisches in reinem Zustande zu gewinnen, wurde folgender Weg eingeschlagen, der allerdings nur sehr geringe Ausbeute giebt. Man nimmt das Gemenge der beiden Körper in der Kälte in möglichst wenig Eisessig auf und fügt mit Chlorwasserstoffgas gesättigten Eisessig hinzu. Nach mehrtägigem Stehen scheiden sich dann am Boden und an den Wänden des Gefäfses gut ausgebildete Krystalle des salzsaurem Diamidoxims aus, die abgesogen und durch Natriumcarbonat zersetzt werden. Die salzsaure Verbindung des Monoamidoxims mufs wohl in Eisessig leichter löslich sein und fällt daher nicht aus.

Homoterephtalendiamidoximdichlorhydrat.



wird auf die eben angegebene Weise in schönen, weifsen, concentrisch gruppierten Nadeln gewonnen und durch Waschen mit ein wenig Eisessig und absolutem Alkohol gereinigt. Die Analyse weist auf 2 Mol. Salzsäure im Moleküle desselben hin, während man von Succinenamidoxim nach den Angaben von F. Sembritzki[1]) nnr ein Gemenge von einfachem und doppeltem salzsauren Salz erhielt:

0,2022 gr. Substanz gaben 0,2048 gr. Chlorsilber und 0,0507 gr. Chlor.

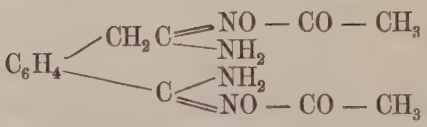
---

[1]) F. Sembritzki; Inaugural-Dissertation. Berlin. Februar 1888. pag. 39.

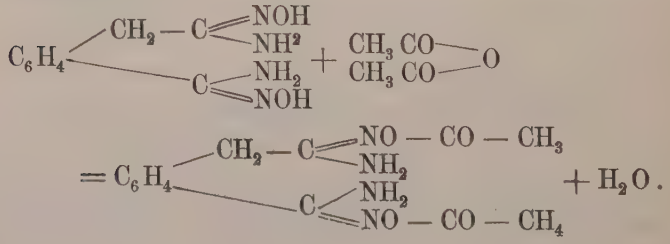
Berechnet für $C_9H_{12}N_4O_2\,2HCl$	Gefunden
Cl = 25,26.	25,05 %.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser, jedoch nicht hygroskopisch; sie löst sich auch leicht in Alkohol und Eisessig, aber nicht in Äther.

Diacetylhomoterephtalendiamidoxim



Beim Übergiefsen des Amidoxims mit Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid ohne Anwendung eines Lösungsmittels tritt die erwartete Reaktion nicht ein; bei höherer Temperatur geht Zersetzung vor sich. Man setzt daher die berechneten Mengen Essigsäureanhydrid zu einer in der Kälte bereiteten Auflösung des Diamidoxims in Eisessig und überläfst das Gemisch sich selbst; nach etwa dreitägigem Stehen scheidet sich alsdann ein Körper in warzenförmig vereinigten Nadeln ab, die abgesogen und aus heifsem absolutem Alkohol umkrystallisiert werden. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Die Analyse hatte folgendes Resultat:

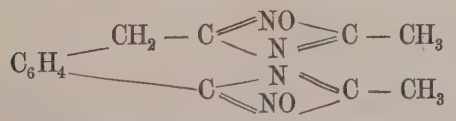
1. 0,2099 gr. Substanz lieferten 0,4120 gr. Kohlensäure und 0,1982 gr. Wasser.
2. 0,2042 gr. Substanz lieferten bei 759,70 mm Barometerstand und 20,5° C. 34,4 ccm Stickstoff.

	Theorie		Versuch	
			I	II
C_{13}	156	53,42 %	53,53 %	—
H_{16}	16	5,48 »	5,73 »	—
N_4	56	19,18 »	—	19,29 %
O_4	64	21,92 »	—	—
	292	100,00 %		

Die Substanz schmilzt bei 161,5—162°. Sie ist löslich in heifsem Wasser, Alkohl, Äther und Benzol; von Alkalien wird sie nicht aufgenommen, dagegen verbindet sie sich mit Säuren.

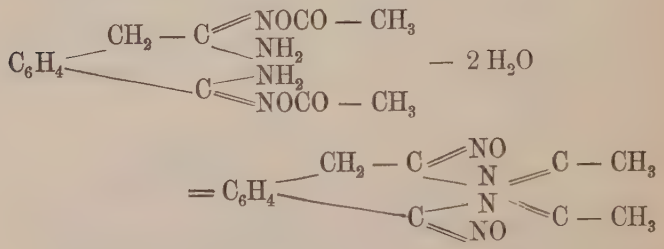
Bei mehrstündigem Kochen der wässerigen Lösung wird sie mit quantitativen Ausbeuten in das

Homoterephtalendiazoximdiäthenyl.



übergeführt, das beim Erkalten krystallinisch ausfällt. Man saugt das erhaltene Produkt ab, trocknet es im Exsiccator, löst es in Benzol und fällt mit Ligroin. Der so erhaltene Körper, der bei 111,5° schmilzt, erweist sich durch die Analyse als normales Diazoxim,

dessen Constitution man sich nach folgender Gleichung vergegenwärtigen kann:



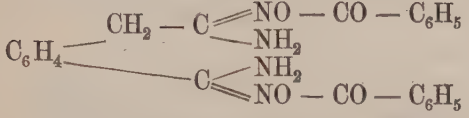
Die Elementaranalyse ergab:

1. 0,2078 gr. Substanz lieferten 0,4629 gr. Kohlensäure und 0,0930 gr. Wasser.
2. 0,1908 gr. Substanz lieferten bei 759,7 mm Barometerstand und 25,5° C. 7272,2 ccm. Stickstoff.

	Theorie:		Versuch:	
			I	II
C_{13}	156	60,93 %	60,75 %	—
H_{12}	12	4,69 »	4,97 »	—
N_4	56	21,88 »	—	21,82 %
O_2	32	12,50 »	—	—
	256	100,00 %		

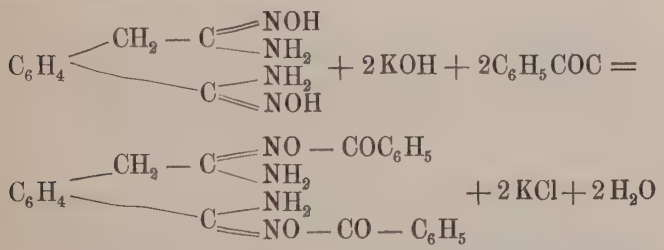
Das Azoxim löst sich in heifsem Wasser, in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, in Äther, Eisessig, Chloroform und Benzol, in Ligroin nicht; von Mineralsäuren wird es nicht aufgenommen. Mit Wasserdämpfen ist es nur schwer flüchtig.

Dibenzoylhomoterephtalendiamidoxim.



Zur Darstellung des Benzoylderivats des Homoterephtalendiamidoxims löst man letzteres in der berechneten Menge Kalilauge und fügt die aequivalenten Gewichtsteile Benzoylchlorid unter beständigem Schütteln allmählich hinzu. Nachdem der Geruch nach diesem Reagens vollständig verschwunden ist, setzt man von Neuem Kalilauge und Benzoylchlorid hinzu und wiederholt diese Operation einige Male.

Die erklärende Gleichung für den chemischen Vorgang hierbei ist folgende:



Die entstandene Verbindung, welche sich in Gestalt kleiner Kügelchen am Boden absetzt, bleibt 24 Stunden mit Kalilauge stehen, um das anhaftende Benzoylchlorid vollständig in Kaliumbenzoat überzuführen. Sie wird alsdann abgesogen und nochmals mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Das so gewonnene Produkt wird nach dem Trocknen in Äther suspendiert, welcher nur die Verunreinigungen löst, wiederum abgesogen

und in heifsem Methylalkohol aufgenommen. Beim Erkalten fallen feine weifse Blättchen aus, deren Schmelzpunkt bei 184° liegt. Die Analyse gab folgendes Resultat:

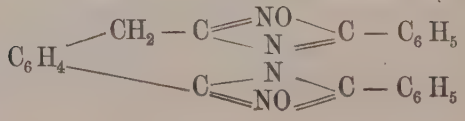
1. 0,2260 gr. Substanz lieferten 0,5487 gr. Kohlensäure und 0,1006 gr. Wasser.
2. 0,1930 gr. Substanz lieferten bei 760 mm Barometerstand und 18,5° C. 22,6 ccm Stickstoff.

	Theorie:		Versuch:	
			I	II
C_{28}	276	66,34 %	66,21 %	—
H_{20}	20	4,81 »	4,94 »	—
N_4	56	13,46 »	—	13,49 %
O_4	64	15,39 »	—	—
	416	100,00 %		

Der Benzoylkörper ist löslich in Methyl- und Amylalkohol, Aceton und Essigäther, sehr schwer in Äthylalkohol, unlöslich in Wasser, Benzol, Äther und Ligroin. Von Säuren wird er im Gegensatz zu den analogen Derivaten anderer Amidoxime nicht aufgenommen.

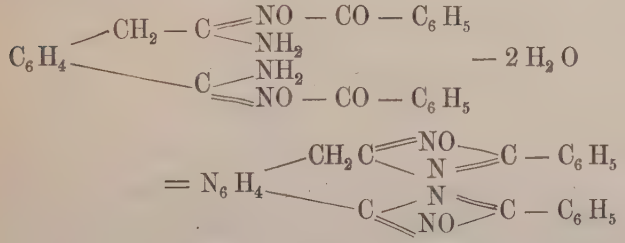
Beim Erhitzen mit Wasser wird er, auch durch mehrstündiges Kochen, garnicht angegriffen. Durch concentrierte Schwefelsäure tritt weitergehende Zersetzung ein. Dagegen gelingt es, durch vierstündiges Erhitzen mit Wasser im Einschlufsrohr auf ca. 150° die Benzoylverbindnng in das

Homoterephtalendiazoximdibenzenyl



umzuwandeln. Man gewinnt dabei einen gelben Kuchen, der in Benzol gelöst und nach dem Kochen mit Tierkohle durch Ligroin gefällt wird. Nach öfterem Umkrystallisieren erhält man das Azoxim in langen weifsen, verfilzten Nadeln, die den Schmelzpunkt 179,5° zeigen. Es wird von allen gebräuchlichen Lösungsmitteln aufser von Ligroin aufgenommen.

Die Analyse zeigte, dafs es sich durch Austritt zweier Moleküle Wasser aus dem Dibenzoylhomoterephtalendiamidoxim gebildet habe, also im Sinne der Gleichung:

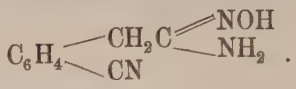


Das Resultat der Analyse war folgendes:

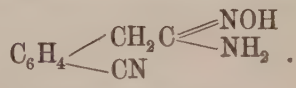
1. 0,1979 gr. Substanz gaben 0,5258 gr. Kohlensäure und 0,0802 gr. Wasser.
2. 0,1952 gr. Substanz gaben bei 755 mm Barometerstand und 21° C. 25,5 ccm. Stickstoff.

	Theorie		Versuch	
			I	II
C_{23}	276	72,63 %	72,46 %	—
H_{16}	16	4,21 »	5,50 »	—
N_4	56	14,74 »	—	14,84 %
O_2	32	9,62 »	—	—
	380	100,00 %		

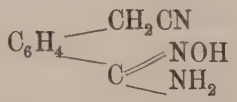
p-Cyanphenyläthenylamidoxim.



Bei Einwirkung von 1 Mol. Hydroxylamin auf 1 Mol. Paracyanbenzylcyanid erhält man, wie schon im Anfang erwähnt wurde, ein Monoamidoxim, das entweder p-Cyanphenyläthenylamidoxim



oder ω-Cyan-p-Tolnylenylamidoxim



ist.

Gegen Fehling'sche Lösung und Eisenchlorid, gegen Säuren und Alkalien und gegen Lösungsmittel verhält es sich ebenso wie das Diamidoxim. Sein Schmelzpunkt liegt bei 168°.

Trotz oft wiederholten Umkrystallisierens gaben die Analysen ets zu wenig Kohlenstoff und etwas zu viel Wasserstoff, was darauf schliefsen läfst, dafs der untersuchten Substanz immer noch Spuren von Diamidoxim anhaften:

1. 0,2372 gr. Substanz gaben 0,5302 gr. Kohlensäure und 0,1204 gr. Wasser.
2. 0,1983 gr. Substanz gaben 0,4455 gr. Kohlensäure und 0,0976 gr. Wasser.
3. 0,1857 gr. Substanz gaben bei 769,5 mm Barometerstand und 15° C. 17,1 ccm. Stickstoff.

	Theorie:		Versuch:		
			I	II	III
C_9	108	61,71 %	60,96 %	61,27 %	—
H_9	9	5,14 »	5,69 »	5,46 »	—
N_3	42	24,00 »	—	—	23,77 %
O	16	9,15 »	—	—	—
	175	100,00 %			

Es kam nun darauf an, nachzuweisen, welcher der beiden oben angeführten Formeln die Verbindung entspreche. Es schien von vornherein wahrscheinlicher, dass das Hydroxylamin sich an die Cyangruppe der Seitenkette gelagert hätte, da die Amidoxime der aliphatischen Reihe in der Kälte, die der aromatischen erst in der Wärme zu entstehen pflegen und da ferner W. Mellinghoff[1]) gezeigt hat, dafs auch bei der Verseifung des p-Cyanbenzylcyanids zuerst die Cyangruppe der Seitenkette angegriffen wird.

Eine direkte Oxydation des Amidoxims mit Kaliumpermanganat hätte zu keinem Resultat geführt, denn die zu erwartende p-Cyanbenzoësäure ist unbeständig und geht leicht unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Terephtalaminsäure über:

$$C_6H_4\begin{cases}(1)\ CN\\(2)\ COOH\end{cases} + H_2O = C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\COOH\end{cases}.$$

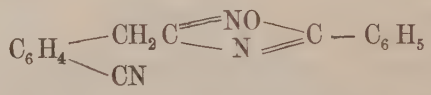
Terephtalaminsäure könnte aber auch als Oxydationsprodukt eines etwaigen ω-Cyan-p-Toluylenylamidoxims entstehen, da die Amidoxime durch Einwirkung oxydierender Substanzen in Säureamide umgewandelt werden.

---

[1]) W. Mellinghoff: Inaugural-Dissertation. Berlin, Juli 1889. pag. 14—17.

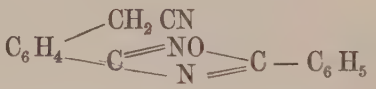
Führt man das Amidoxim zunächst in ein Azoxim über, so sind bei der Behandlung mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung die folgenden beiden Möglichkeiten gegeben:

Bei der Constitution:

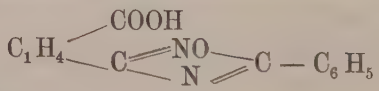


erhält man, wie oben ausgeführt, p-Cyanbenzoësäure oder durch deren Umsetzung Terephtalaminsäure.

Bei der Constitution:



wird die Seitenkette ebenfalls wieder in die Carboxylgruppe umgewandelt, wäherend die am Kern stehende Azoximgruppe der Oxydation widersteht. Das Endprodukt müfste also die bereits von G. Müller beschriebene[1]) p-Carbonsäure des Benzenylazoximbenzenyls



sein.

Auch dieser Weg erwies sich als unpraktisch, weil die Ausbeuten an p-Cyanphenyläthenylazoximbenzenyl, wie das weiter unten bei Beschreibung der Derivate des Monoamidoxims näher ausgeführt werden wird, äufserst gering waren.

---

[1]) Gustav Müller: Ber. d. d. chem. Ges. 19. 1492.

Es wurde daher versucht durch Einwirkung von salpetriger Säure das Amidoxim in das entsprechende Säureamid oder die entsprechende Säure überzuführen. Hatte sich das Hydroxylamin an die Cyangruppe des Kerns angelagert, so war ω-Cyan-p-Toluylsäureamid

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2CN \\ CONH_2 \end{cases}$$

andernfalls p-Cyanphenylacetamid

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2CONH_2 \\ CN \end{cases}$$

zu erwarten, Verbindungen, die beide schon dargestellt und beschrieben[1]) worden sind.

Letzteres wurde in der That erhalten.

Der Versuch wurde zunächst mit 2 Mol. Natriumnitrit auf 1 Mol. Amidoxim angestellt; doch war es nicht möglich, die dem Amid entsprechende Säure zu fassen. Auch P. Krüger erwähnt in seiner Arbeit über Benzenylamidoxim[2]), dafs er durch 1 Mol. salpetrige Säure wohl Benzamid erhielt, dafs aber bei einem Überschufs derselben die Reaction weiter ging, ohne dafs freie Benzoësäure nachweisbar wurde.

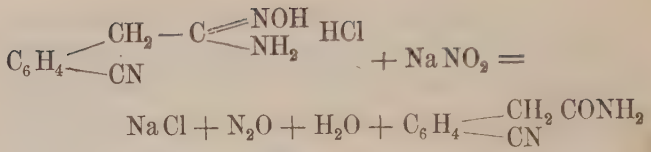
Es wurden daher folgende Verhältnisse angewandt:

Man löst etwa 10 gr. (1 Mol.) der zu untersuchenden Substanz in der berechneten Menge Salzsäure, verdünnt auf ca. 250 ccm, und setzt unter beständigem Umschütteln eine Auflösung von 4 gr. (1 Mol.) Natriumnitrit hinzu. Das Mengenverhältnis wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

---

[1]) W. Mellinghoff: loco cit.

[2]) P. Krüger: Ber. d. d. chem. Ges. 17. 1687.



Die Flüssigkeit färbt sich sofort gelb und es scheidet sich an der Oberfläche ein fester Körper aus. Nach Beendigung der Reaction wird die überschüssige salpetrige Säure durch Durchsaugen von Luft beseitigt und die entstandene Verbindung abgesogen. Sie wird dann in heifsem Wasser aufgenommen, um sie von einem darin unlöslichen Nebenprodukt zu trennen, und aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Ihr Schmelzpunkt 196° stimmt mit dem des p-Cyanphenylacetamids (Mellinghoff: 196,5) überein.

Die Analyse ergab:

1. 0,2112 gr. Substanz lieferten 0,5239 gr. Kohlensäure und 0,0999 gr. Wasser;
2. 0,1877 gr. Substanz lieferten bei 759 mm Barometerstand und 17,5° C. 28,6 ccm Stickstoff.

Mithin:

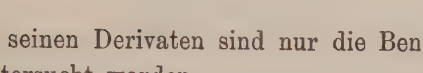
	Theorie:			Versuch:	
				I	II
C_9	108	67,5	%	67,65 %	—
H_8	8	5,0	»	5,25 »	—
N_2	28	17,5	»	—	17,69 %
O	16	10,0	»	—	—
	160	100,00	%		

Es ist damit der Nachweis geführt, dafs dies Monoamidoxim p-Cyanphenyläthenylamidoxim

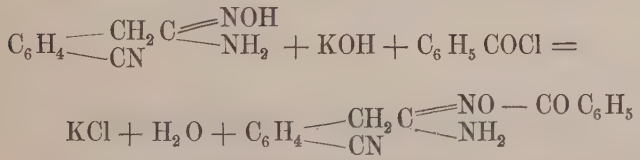
ist.

Von seinen Derivaten sind nur die Benzoylkörper näher untersucht worden.

Benzoyl - p - Cyanphenyläthenylamidoxim



wird ebenso wie die entsprechende Vetbindung des Diamidoxims nach dem von Baumann angegebenen Verfahren dargestellt. Die Reaction vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Man reinigt den Körper wiederum durch Waschen mit verdünnter Natronlauge von der beim Benzoylieren entstandenen Benzoësäure und suspendiert ihn nach dem Trocknen in Äther. Hierauf saugt man ihn ab und krystallisiert ihn aus Alkohol oder Eisessig um. Er wird so in Form kleiner weifser Nadeln vom Schmelzpunkt 171,5—172° erhalten.

Die Elementaranalyse ergab:

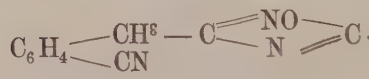
1. 0,2258 gr. Substanz lieferten 0,5680 gr. Kohlensäure und 0,1032 gr. Wasser;
2. 0,2011 gr. Substanz lieferten bei 758,3 mm Barometerstand und 29° C. 27,6 ccm Stickstoff.

	Theorie		Versuch	
			I	II
C_{16}	192	68,82 %	68,60 %	—
H_{13}	13	4,66 »	5,08 »	—
N_3	42	15,05 »	—	15,07 %
O_2	32	11,47 »	—	—
	279	100,00 %		

Die Verbindung löst sich in Methyl- und Äthylalkohol und in Eisessig, etwas schwieriger in Benzol und Chloroform, garnicht in Wasser und Äther. — Von Säuren wird sie, wie die meisten analogen Körper, aber im Gegensatz zu dem Benzoylderivat des Diamidoxims aufgenommen.

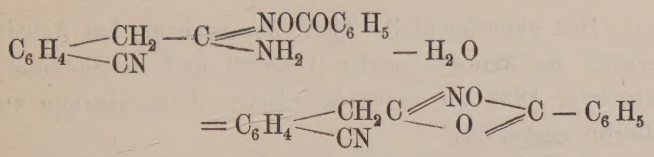
Durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen mit Wasser wird sie in

p - Cyanphenyläthenylazoximbenzenyl



übergeführt. Jedoch ist die Ausbeute dabei, wie schon oben erwähnt, eine äufserst geringe, da der Benzoylkörper zum gröfsten Teil in seine Componenten zersetzt wird. Es wurden bei verschiedenen Versuchen aus 20 gr. jenes Ausgangsmaterials nur etwa 3 gr. des Derivats erhalten, so dafs auch der Constitutionsnachweis des Monoamidoxims durch Oxydation dieses Azoxims aufgegeben werden mufste.

Seine Bildung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Die Analyse hatte folgendes Resultat:

1. 0,2199 gr. Substanz gaben 0,5913 gr. Kohlensäure und 0,0871 gr. Wasser;
2. 0,1901 gr. Substanz gaben bei 762 mm Barometerstand und 25° C. 27,5 ccm Stickstoff.

Mithin:

	Theorie:		Versuch:	
			I	II
C_{16}	192	73,56 %	73,41 %	—
H_{11}	11	4,21 »	4,40 »	—
N_3	42	16,09 »	—	16,28 %
O	16	6,14 »	—	—
	261	100,00 %		

Das Azoxim wird von allen gebräuchlichen Lösungsmitteln aufser von Ligroin aufgenommen. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt es, geht aber kaum in Lösung. Sein Schmelzpunkt liegt bei 105°.

Der experimentelle Theil der vorliegenden Arbeit wurde im Wintersemester 1888/89 und im Sommersemester 1889 im ersten chemischen Laboratorium zu Berlin ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Ferdinand Tiemann für das mir in reichstem Maſse erwiesene Wohlwollen zu danken.

Gleichzeitig erfülle ich eine mir angenehme Pflicht, Herrn Dr. P. Krüger für seinen so liebenswürdigen Beistand und Rat, für seine geradezu freundschaftliche Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

THESEN.

1. Die Cyanursäure mufs als eine normale Säure von der Formel $(CN—OH)_3$ angesehen werden.

2. Der Isomorphismus ist kein sicheres Hüfsmittel zur Atomgewichtsbestimmung.

3. Die derzeitig als Elemente bezeichneten Arten der Materie sind voraussichtlich verschiedene Condensationszustände eines oder mehrerer Urelemente.

VITA.

Natus sum Emilius Rosenthal Regimontani die XV mensis Junii anni MDCCCLXIX patre Ludovico, matre Hulda e gente Herrmann, quam praematura morte mihi ereptam esse valde lugeo. Fidei addictus sum mosaicae.

Primis litterarum rudimentis domi imbutus puer septem annorum gymnasium, quod vocatur Palaeopolitanum, adii. Quod cum per novem fere annos frequentassem, testimonium maturiatis adeptus sum. Deinde in universitatibus Regimontani, Argentorati, Berolini septem per semestria studiis me dedi chemicis, physicis, philosophicis, mathematicis scholisque interfui virorum illustrissimorum. Docuerunt me:

Biedermann, Blochmann, Dilthey, Fittig, Gabriel, v. Hofmann, Hurwitz, Kundt, Lossen, Pape, Rammelsberg, Ritthausen, Tiemann, Stengel, Will, Wolff.

Quibus omnibus praeceptoribus cum gratias ago quam maximas, tum praecipue Tiemanno, qui in experimentis chemicis summa liberalitate atque humanitate me adiuvabat.